

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-053206

(43)Date of publication of application : 28.02.1995

(51)Int.Cl.

C01B 31/20

B01D 53/14

B01D 53/62

B01J 19/00

(21)Application number : 05-203826

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 18.08.1993

(72)Inventor : MITSUOKA SHIGEAKI
HASEGAWA SHIGEO
IIJIMA MASAKI

(54) RECOVERING EQUIPMENT FOR CARBON DIOXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent corrosion of carbon steel for equipment material, in the case where carbon dioxide-containing acidic gas is recovered from a waste combustion gas by using an alkanol amine solution.

CONSTITUTION: In the equipment recovering carbon dioxide from waste combustion gases by bringing the waste combustion gases into contact with the alkanol amine solution, the equipment member which comes into contact with the aqueous alkanol amine solution is composed of a carbon steel treated with an aqueous solution of alkali metal hydroxide or alkaline earth metal hydroxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-53206

(43)公開日 平成7年(1995)2月28日

(51)IntCl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/20		B		
B 0 1 D 53/14	1 0 2			
53/62				
B 0 1 J 19/00	Z A B A	8822-4G		
			B 0 1 D 53/ 34	1 3 5 Z
			審査請求 未請求	請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-203826

(22)出願日 平成5年(1993)8月18日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 光岡 薫明

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 長谷川 繁夫

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 飯島 正樹

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社本社内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 二酸化炭素回収装置

(57)【要約】

【目的】 燃焼排ガスから二酸化炭素を含む酸性ガスをアルカノールアミン溶液を用いて回収する場合における炭素鋼の腐蝕を防止できる二酸化炭素回収装置に関する。

【構成】 燃焼排ガスとアルカノールアミン溶液とを接触させることにより燃焼排ガスから二酸化炭素を回収する装置において、アルカノールアミン水溶液と接触する装置部材がアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物の水溶液で処理された炭素鋼からなる二酸化炭素回収装置。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃焼排ガスとアルカノールアミン水溶液とを接触させることにより燃焼排ガスから二酸化炭素を回収する装置において、アルカノールアミン水溶液と接触する装置部材がアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物の水溶液で処理された炭素鋼からなることを特徴とする二酸化炭素回収装置。

【請求項2】 請求項1記載の装置部材が、水酸化イオン濃度0.001モル/リットル以上、温度40℃以上のアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物の水溶液で処理された炭素鋼であることを特徴とする二酸化炭素回収装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は燃焼排ガスから二酸化炭素(CO₂)を含む酸性ガスをアルカノールアミン溶液を用いて回収する場合におこる炭素鋼の腐蝕を防止できるCO₂回収装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球環境保全の一つとして地球温暖化現象が問題となっているが、これは室温効果を有するCO₂、メタン、亜酸化窒素、対流圏オゾンなどが人為的に放出され、これらガスの大気中の濃度が上昇することにより生ずるとされている。これら温室効果ガスの中、CO₂に関しては日本国内のCO₂総排出量の内、約60%を工業及び電力関係が占め、そのほとんどが化石燃料の燃焼により発生し、このような固定排出源の燃焼ガスからのCO₂除去や回収したCO₂の固定がCO₂による地球温暖化防止対策において急務とされている。

【0003】火力発電所およびプラントなどから発生した燃焼排ガス中に含まれるCO₂を除去する方法としては、メタノールやポリエチレングリコールメチルエーテルなどの溶剤やゼオライトなどにCO₂を吸着させる物理吸着法、高分子膜に対する気体の透過速度の違いを利用してCO₂を分離する膜分離法、アミン溶液を用いて排ガス中のCO₂を溶解させた後に水溶液を加熱し、放出したCO₂を回収する化学吸収法などがある。

【0004】これらCO₂回収方法のうち、アミン溶液を用いる方法は一度に大量の排ガスを処理でき、操作も簡便なことから広く実施されている。一般には、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジグリコールアミン(DGA)などのアルカノールアミンが用いられている。

【0005】しかし、MEAやDGA溶液などのアルカノールアミン溶液を用いて燃焼排ガスから気液接触によるCO₂の吸収を続けていると、燃焼排ガスとアルカノールアミン溶液が接触するCO₂吸収塔や、CO₂を吸収した溶液を加熱するアルカノールアミン溶液再生塔、

2

更には途中の配管、熱交換器、ポンプなどの金属を使用している所が腐蝕してくる。燃焼排ガスには通常、酸素やCO₂、その他酸性ガスが含まれ、これら酸性ガスによる炭素鋼への腐蝕に加え、アルカノールアミン-鉄錯体形成による反応律速型腐蝕反応も関与すると考えられている。

【0006】一方、このようなCO₂回収装置の腐蝕を防ぐ方法として、CO₂吸収溶液中へ腐蝕抑制剤として銅イオンを添加する方法が提案されており、米国特許4,440,731号明細書には、酸素を含む燃焼排ガスからのCO₂回収装置において、炭素鋼をアルカノールアミン溶液に添加することにより炭素鋼の腐蝕が防止できることが開示されている。また、一般的な炭素鋼の防蝕方法としては、従来から黒色皮膜化成法などの酸化鉄皮膜形成方法や錆染め方法がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、炭素鋼をアルカノールアミン溶液に添加する場合には、アメリカ通商部技術情報サービスAD435518/1963年12月号(US Department of Commerce National Technical Information service AD 435518; Dec. 1963)が、銅イオンによるMEAの分解を開示しているように、炭素鋼の腐蝕は抑えられるもののMEAやDEAなどのアルカノールアミンが銅イオンにより分解される。よって、CO₂回収操作においては高価なアルカノールアミンを多量に補給しなければならないという問題がある。従来より、炭素鋼は他の耐腐蝕部材価格と比較し約1/10と低コストであることから多用されており、特に燃焼排ガスからのCO₂回収装置においては、銅イオンの添加によるアルカノールアミン溶液の分解を来さず、簡便かつ安全な防蝕性の付与方法、ならびに優れた防蝕性を有するCO₂回収装置の開発が強く求められている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは炭素鋼を用いた防蝕性を有するCO₂回収装置について検討した結果、アルカリ金属水酸化物あるいはアルカリ土類金属水酸化物の水溶液(アルカリ処理液)で処理した炭素鋼を用いることが有効であること、その際、処理時に危険を伴いかつ処理操作に熟練を要する従来の高濃度、高温度による処理(黒色皮膜化成法)に必ずしもよる必要はなく、比較的低温度かつ低アルカリ濃度の条件で処理した炭素鋼も優れた防蝕性を有し、この炭素鋼をCO₂回収装置に用いることにより、銅イオンを添加することなく、従ってアルカノールアミンの分解を来すことなくCO₂の回収ができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は燃焼排ガスとアルカノールアミン溶液とを接触させることにより燃焼排ガスからCO₂を回収する装置において、アルカノールアミン水溶液と接触する装置部材がアルカリ金属水酸化物また

はアルカリ土類金属水酸化物の水溶液で処理された炭素鋼からなることを特徴とするCO₂回収装置及び前記装置部材が、水酸化イオン濃度0.001モル/リットル以上、温度40℃以上のアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物の水溶液で処理された炭素鋼であることを特徴とするCO₂回収装置である。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で
使用できる装置部材は炭素含有量が0.4重量%以下の炭素鋼である。ただし装置部材に非鉄金属、すなわち銅、鉛、錫、アルミニウム、亜鉛などが付着している
と、アルカリ溶液により侵されるので、通常このような場合は事前にこれらを取り外す必要がある。炭素鋼は前
処理として汚れの程度やその他必要に応じて、洗浄や熱水処理を行うことが好ましく、油やグリースその他汚れの甚だしい場合には、蒸気脱脂やサンドブラストの後、
酸洗いや水洗いを繰り返し完全に脱脂することが好ましい。

【0011】本発明はアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物、さらに好ましくは酸化剤などを
添加したアルカリ水溶液（以下、アルカリ処理液または
処理液ともいう。）で炭素鋼をアルカリ処理するもので、
処理反応により炭素鋼表面に四三酸化鉄の皮膜が形成されるものと考えられる。

【0012】本発明で使用できるアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物としてはナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムからの水酸化物を例示することができ、これらは単独でも1種または2種以上を混合して使用しても構わない。これらの中では水酸化ナトリウムを用いることが好ましい。これら水酸化物溶液の濃度は可溶範囲内であれば限定的ではないが、
水酸化イオン濃度として0.001モル/リットル以上の範囲で使用でき、アルカリ処理液の排水処理の容易性、
処理操作の危険性や操作の容易性などからより好ましくは0.002～5モル/リットルの範囲である。

【0013】また酸化剤としてリン酸ナトリウムのようなアルカリ金属リン酸塩や他のアルカリ土類金属リン酸塩を1種または2種以上を組み合わせることで、
リン酸塩の添加量は水酸化物の1/2モル比以下の範囲が好ましい。リン酸塩を添加したアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物溶液に、
亜硝酸ナトリウムのようなアルカリ金属の亜硝酸塩、または他のアルカリ土類金属の亜硝酸塩を1種または2種以上組み合わせることで、
リン酸塩添加量は前記水酸化物の1/2モル以下であることが好ましい。さらに必要に応じて塩化カリ、チオ硫酸ナトリウムなどの反応促進剤を添加することも可能である。

【0014】本発明における炭素鋼の処理温度は使用するアルカリ濃度にもよるが、好ましくは40℃からアルカリ処理液の沸点までの範囲で操作でき、より好ましく

は50～100℃の範囲である。常圧または加圧のいずれの条件下でも処理可能であるが、高温高圧のアルカリ処理液中では、可溶性の6価の鉄酸ナトリウムなどを生じ鉄の過度の溶解が起こるので常圧で行うことが望ましい。処理時間はアルカリ処理液の濃度や処理温度、さらに加圧条件などにより異なるが、数十分から数十時間で均一な防蝕皮膜が得られる。アルカリ処理後、水または温水で充分に処理液を洗い流した後、乾燥させることが好ましい。ただし防蝕皮膜の防蝕力を増強するため、洗浄後に温クロム酸洗いなどを行っても差し支えない。

【0015】本発明におけるCO₂回収装置は前記アルカリ処理した炭素鋼をCO₂回収装置の装置部材として使用する。この場合、前記アルカリ処理した炭素鋼を装置全体に使用することも、特に腐蝕の多い吸収反応装置など必要な部分にのみ使用することも可能である。同様に装置内壁など必要な部分のみに前記アルカリ処理を行うことも、また、装置全体に行うこともできる。さらに、本発明によるCO₂回収装置の炭素鋼へのアルカリ処理は装置各部材の製作後で装置の組立前、装置組立後、装置運転開始後の必要な時期などに随時行うことができる。前記アルカリ処理液をCO₂回収装置内で循環させることにより装置内に酸化鉄皮膜を形成させることも可能である。

【0016】本発明によるアルカリ処理した炭素鋼からなるCO₂回収装置はCO₂吸収剤としてアルカノールアミンを使用する。本発明で使用できるアルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジグリコールアミンなどをあげることができ、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-(エチルアミノ)-エタノール、2-(メチルアミノ)-エタノール、2-(ジエチルアミノ)-エタノールなどの立体障害アミンも使用することもできる。これらアルカノールアミン溶液の濃度は通常25～65重量%の範囲である。本発明によるCO₂回収装置は燃焼排ガスからのCO₂回収を行うものであるが、燃焼排ガスにおける含有量にもよるがCO₂の他に硫化水素など他の酸性ガスの回収にも使用できる。

【0017】本発明のCO₂回収装置において燃焼排ガス中のCO₂を除去するプロセスの一例を図1によって説明する。ただし本発明はこれに限定されるものではない。また、図1では主要設備のみを示し、付属設備は省略した。図1において、1は脱CO₂塔、2は下部充填部、3は上部充填部またはトレイ、4は脱CO₂塔燃焼排ガス供給口、5は脱CO₂塔燃焼排ガス排出口、6は吸収液供給口、7、7'はノズル、8は必要に応じて設けられる燃焼排ガス冷却器、9はノズル、10は充填部、11は加温冷却水循環ポンプ、12は補給水供給ライン、13はCO₂を吸収した吸収液排出ポンプ、14は熱交換器、15は吸収液再生（以下、「再生」とも略

5

称) 塔、16、16'はノズル、17は下部充填部、18は再生加熱器(リボイラ)、19は上部充填部、20は還流水ポンプ、21はCO₂分離器、22は回収CO₂排出ライン、23は再生塔還流冷却器、24は再生塔還流水供給ライン、25は燃焼排ガス供給プロア、26は冷却器である。

【0018】図1において、燃焼排ガスは燃焼排ガス供給プロア25により燃焼排ガス冷却器8に押込められ、ノズル9からの加温冷却水と充填部10で接触し、加温冷却され、脱CO₂塔燃焼排ガス供給口4を通して脱CO₂塔1へ導かれる。燃焼排ガスと接触した加温冷却水は燃焼排ガス冷却器8の下部に溜り、加温冷却水循環ポンプ11によりノズル9へ循環使用される。加温冷却水は燃焼排ガスを加温冷却することにより徐々に失われるので、補給水供給ライン12により補充される。

【0019】脱CO₂塔1に押し込められた燃焼排ガスは吸収液供給口6を経てノズル7から供給される所定濃度の吸収溶液と下部充填部2で向流接触させられ、燃焼排ガス中のCO₂は吸収溶液により吸収除去され、脱CO₂燃焼排ガスは上部充填部3へと向う。脱CO₂塔1に供給される吸収液はCO₂を吸収し、その吸収による反応熱のため通常供給口6における温度よりも高温となり、CO₂を吸収した吸収液排出ポンプ13により熱交換器14に送られて加熱され、吸収液再生塔15へ導かれる。

【0020】吸収液再生塔15では、再生加熱器18による加熱で吸収液が再生され、熱交換器14により冷却され、さらに必要に応じて設けられる冷却器26により冷却され、吸収液供給口6を介してノズル7'を経て脱CO₂塔1へ戻される。吸収液再生塔15の上部におい*30

6

*て、吸収液から分離されたCO₂はノズル16'より供給される後述の還流水と接触し、再生塔還流冷却器23により冷却され、CO₂分離器21にてCO₂に同伴した水蒸気が凝縮した還流水と分離され、回収CO₂排出ライン22よりCO₂回収工程へ導かれる。還流水の一部は還流水ポンプ20で上記したように、吸収液再生塔15へ還流される。なお、還流水の他の一部は再生塔還流水供給ライン24により脱CO₂塔1の上部充填部3の上方に供給するようにしてもよい。以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0021】

【実施例】

(比較例1~4: アルカノールアミンによる炭素鋼腐蝕試験) 炭素鋼(SS41)の試験片(表面積約1.87inch²、重量約7.5g)をJIS R6252に規定するNo. 120、No. 240、No. 400の研磨紙の順で用いて磨き、その後アセトンで洗浄し、真空乾燥して重量を測定した。次いでこの試験片を予めCO₂を飽和させたアルカノールアミンの30重量%水溶液700ミリリットルを満たしたガラス試験器に移し、これを大気中で2リットルのステンレス製加圧容器内に設置して密封した。このステンレス製加圧容器を高温乾燥器内で、温度130℃、48時間静置後、試験片を取り出し、洗浄し、真空乾燥後重量測定した。なお、試験は同じアルカノールアミンについて二度繰り返した。腐蝕度(m. d. d: mg/dm²/day)は腐蝕による重量減少と表面積から計算した。その結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

表 1

	CO ₂ 吸収溶液	試験片 No.	腐蝕度 (m. d. d)
比較例1	MEA 30%水溶液	1	504
		2	415
比較例2	MEA 45%水溶液	1	468
		2	474
比較例3	MEA 60%水溶液	1	664
		2	677
比較例4	DGA 30%水溶液	1	130
		2	88

【0023】(実施例1~3、比較例5~8: 再生塔出口部腐蝕試験) 炭素鋼(SS41)の試験片(表面積約1.87inch²、重量約7.5g)をJIS R6

252に規定するNo. 120、No. 240、No. 400の研磨紙の順で用いて磨き、その後アセトンで洗浄し真空乾燥した。この試験片を0.1~1.0%Na

OH、0.02~0.2%Na₃PO₄、0.01~0.1%NaNO₂からなるアルカリ処理液700ミリリットルを満したステンレス製中に浸漬させ、温度60℃で48時間静置した。浸漬後、試験片を取り出し、水洗浄し、真空乾燥後重量測定した。次いでこの試験片を図1と同様でかつ小規模なCO₂回収装置を用いてその再生塔出口部に取り付け、表2に示すようにMEA30重量%溶液、pH11.0、温度120℃で65時間ないし112時間の浸漬を行った。浸漬後、試験片を取*

*り出し、水洗浄し、真空乾燥後重量測定した。腐蝕度(単位m. d. d : mg/dm²/day)は腐蝕による重量減少と表面積から計算し、炭素鋼に形成させた酸化鉄皮膜の防蝕性に対する評価は50m. d. d未満を○、50m. d. d以上を×とした。結果を表2に示す。

【0024】

【表2】

表2 アルカリ溶液を用いた防蝕処理炭素鋼のMEAによる腐蝕試験結果(再生塔出口部浸漬)

	防 蝕 处 理 条 件					腐 蝕 試 験 条 件					(注) 腐蝕度	評 価
	NaOH (%)	Na ₃ PO ₄ (%)	NaNO ₂ (%)	温 度 (°C)	時 間 (hrs)	MEA (%)	再生塔 温度 (°C)	再生塔圧力 (kg/cm ² G)	塔出口 pH	時 間 (hrs)	(m. d. d)	
実施例 1	1.0	0.2	0.1	60	48	30	120	1.0	11.0	65	0.6	○
" 2	0.5	0.1	0.05	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	1.2	○
" 3	0.1	0.02	0.01	60	48	↓	↓	↓	11.0	112	0.3	○
比較例 5	1.0	0.2	0.1	20	48	↓	↓	↓	↓	↓	381	×
" 6	0.5	0.1	0.05	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	480	×
" 7	0.1	0.02	0.01	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	484	×
" 8	—	—	—	—	—	↓	↓	↓	↓	↓	487	×

【0025】(実施例4~6、比較例9~12:再生塔入口上部腐蝕試験)炭素鋼(SS41)の試験片(表面積約1.871inch²、重量約7.5g)をJIS R6252に規定するNo. 120、No. 240、N

50 o. 400の研磨紙の順で用いて磨き、その後アセトンで洗浄し真空乾燥した。この試験片を0.1~1.0% NaOH、0.02~0.1%Na₃PO₄、0.01~0.1%NaNO₂からなるアルカリ処理液700ミ

リリットルを満したステンレス製中に浸漬させ、温度60℃で48時間静置した。浸漬後、試験片を取り出し、水洗浄し、真空乾燥後重量測定した。次いでこの試験片をオートクレープを用いて表3に示す再生塔入口上部腐蝕条件であるMEA30重量%、pH9.3、CO₂濃度2.6モル/リットル、温度100℃で93時間の浸漬を行った。浸漬後、試験片を取り出し、水洗浄 *

*し、真空乾燥後重量測定した。腐蝕度m. d. d (mg/dm²/day)は腐蝕による重量減少と表面積から計算し、炭素鋼に形成させた酸化鉄皮膜の防蝕性に対する評価は50m. d. d未満を○、50m. d. d以上を×とした。結果を表3に示す。

【0026】

【表3】

表3 アルカリ溶液を用いた防蝕処理炭素鋼のMEAによる腐蝕試験結果
(オートクレープ：再生塔入口上部を想定)

	防 蝕 処 理 条 件					腐 蝕 試 驗 条 件					(注) 腐蝕度 (m. d. d)	評 価
	NaOH (%)	Na ₃ PO ₄ (%)	NaNO ₂ (%)	温 度 (°C)	時 間 (hrs)	MEA (wt%)	温 度 (°C)	pH (—)	液中CO ₂ 濃度 (mol/l)	時 間 (hrs)		
実施例 4	1.0	0.2	0.1	60	48	30	100	9.3	2.60	93	2.7	○
" 5	0.5	0.1	0.05	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	2.3	○
" 6	0.1	0.02	0.01	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	2.3	○
比較例 9	1.0	0.2	0.1	20	↓	↓	↓	↓	↓	↓	477	×
" 10	0.5	0.1	0.05	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	459	×
" 11	0.1	0.02	0.01	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	437	×
" 12	—	—	—	—	—	↓	↓	↓	↓	↓	506	×

【0027】表1から明らかなように、CO₂吸収剤として用いられるアルカノールアミンは炭素鋼に腐蝕を生じ、特にMEAの腐蝕度が著しく高く、その腐蝕度は濃度依存性を示した。表2から明らかなように、アルカリ

処理液は0.1%NaOHの低いアルカリ濃度を用いても、処理温度60℃で優れた防蝕性を有する酸化鉄皮膜を形成することができた。この皮膜における侵食度は0.3から1.2m. d. dと低く、この酸化鉄皮膜は

11

再生塔出口部腐蝕に対し有効であることが分かった。表3から明らかなように、極めて低濃度の0.1%NaOHの用いたアルカリ処理液から処理温度60℃で得られた酸化鉄皮膜を有する炭素鋼は侵食度は2.3から2.7m. d. dであり、再生塔入口上部での腐蝕にも有効であることが分かる。

【0028】

【発明の効果】本発明により、アルカノールアミン溶液を吸収溶液として用いて燃焼排ガスよりCO₂を回収す

12

る際、炭素鋼からなる装置の腐蝕を防ぐことができる。しかも本発明による比較的濃度で低温による防蝕は簡便かつ安全な操作で実施でき、かつCO₂回収装置においてCO₂吸収剤であるアルカノールアミンの分解も抑制することができる。これにより低価格な炭素鋼を回収装置に使用することができ、燃焼排ガス中のCO₂回収吸収を工業のプロセスとして行うことが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で採用できる工程の一例の説明図。

【図1】

